



① 日本国特許庁

公開特許公報

特許 (A) 後記号なし
昭和50年8月2日

特許庁長官殿

発明の名称
可挽性黒鉛製品の製造方法 5304

発明者
茨城県日立市鮎川町三丁目8番1号
日立化成工業株式会社 板川工場内
山田 和 夫 (他2名)

特許出願人
〒160

住所
東京都港区西新橋二丁目1番1号

名称 (443) 日立化成工業株式会社
代表者 高橋 秀 正

代理人
〒160
東京都港区西新橋二丁目1番1号
日立化成工業株式会社内
商品部 348-3111 (伏代)

氏名 (7155) 若 林 邦 彦

添附書類の目録

(1) 明 細 書 1通
(2) 発 明 書 1通
(3) 特 許 願 書 1通
(4) 特 許 願 書 1通
(5) 特 許 願 書 1通
50 094621

方式
審査

① 特開昭 52-35205

③ 公開日 昭52.(1977) 3 17

② 特願昭 50-94621

② 出願日 昭50.(1975) 8 2

審査請求 有 (全7頁)

庁内整理番号

7059 41
7203 41

⑤ 日本分類

203C2/
14 E23

⑤ Int.Cl²

C04B 35/54
C01B 31/04

明 細 書

1. 発明の名称

可挽性黒鉛製品の製造方法

2. 特許請求の範囲

黒鉛を混酸にて酸化処理し、水洗したあとリン酸またはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行い、そのあと原材料とのかさ密度比で20~70倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛を加圧成形することを特徴とする可挽性黒鉛製品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高温用、化学的不活性なシートパッキング(ジョイントシート、ガスケットシート)、パイプシーランド、シーリング(グランドパッキング、メカニカルシール)、オイルシールなどの可挽性黒鉛製品の製造方法に関する。

高温用、化学的不活性な可挽性黒鉛製品はいったん可挽性黒鉛シートを作りこれを所定の形状に加工し、製造される。

従来、可挽性黒鉛シートの主な製造方法とし

て下記の2方法が知られている。

(1) 法: 1500~3000℃に加熱した熱黒鉛基材にガス状の炭化水素を熱分解し沈積させてつくる高圧に配向した熱分解黒鉛か鉄を溶媒とする炭素の再結晶法で得られるキッシュ黒鉛か、天然黒鉛を原料とし適当な酸化溶媒体、例えば硫酸、硝酸混合物あるいは硝酸塩素酸カリウム混合物に適当な時間、温度で処理すると侵蝕した黒鉛粒子が得られる。これを水洗し100℃以上の温度で加熱処理をしC軸方向(炭素層に垂直な方向)に80倍以上、望ましくは200倍以上に膨張した黒鉛粒子を何んら接着剤を使用せずロール成形し可挽性黒鉛シートを製造する方法。

(2) 法: 天然黒鉛または人造黒鉛粉末を強い酸化剤で酸化し、酸化黒鉛としこれをそのまま、またはアルカリなどの塩として水中にコロイド分散させ、紙、セロファン、ナイロン、金属などの面上に塗布し酸化黒鉛フィルムをつくり、これを還元炭化することによりカーボンフィルムをつくる方法である。

本発明は厚い可挽性黒鉛製品を得る方法として有効な(1)法を改善し、さらに有用な可挽性黒

鉛製品を製造するものである。

(1)法は黒鉛粒子を原粒子の $^{\circ}C^{\circ}$ 方向を少なくとも80倍以上にしないと接着剤なしで充分に黒鉛粒子が結合しなく、可撓性黒鉛シートができない。ところで $^{\circ}C^{\circ}$ 方向寸法を80倍以上膨張させるには、減圧炉により800℃、10mmHg以下で膨張処理したり、大気圧下の空気中で1000℃以上(非酸化雰囲気中では1000℃以上)の高温で膨張処理を行なう必要があり、処理に複雑な装置が必要となり高温で行なうため焼成の材質の制約、作業能率の悪化、安全性、製品の酸化消耗による性能劣化などの問題があった。さらに(1)法によるものは耐熱性を特徴とするにもかかわらず製品にした際500℃以上の酸化雰囲気中では酸化消耗による減量が大きく、用途に制限を生じていた。また黒鉛粒子のカサ密度が80倍以上になるのでかさばることにより、成形作業性が悪かった。

本発明の目的は上記の欠点のない耐熱性、化学的不活性の可撓性黒鉛製品の製造方法を提供

することにある。

本発明は黒鉛を混成にて酸化処理し、水洗したあと、リン酸またはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行い、そのあと黒鉛とのかさ密度比で2.0~7.0倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛粒子を加圧成形することと特徴とする可撓性製品の製造方法にかかるものである。

本発明で用いる黒鉛は一般に知られているものができるが入手の容易な点で天然黒鉛が良く、種類はフレイクグラファイト(Flake Graphite)かベイングラファイト(Vein Graphite)で、粒度は80メッシュ以上、鋭ましくは5.0メッシュ以上のもので、形状は肉厚の針状のものが水洗、膨張処理そのあとの成形作業が効率よく行えて好ましい。

好ましい実施の態様は次のとおりである。

黒鉛を硫酸および硝酸の混液に浸漬し、酸化処理を行ったあとpH値で4~7になるまで水洗する。こうして得られた湿潤黒鉛を酸化抑制処理として0.05~1.0モル濃度のリン酸または

リン酸塩水溶液に0.5~10時間処理して酸化抑制処理を行う。つぎにこの酸化抑制処理湿潤黒鉛の含水率が10~50%になるように調整したあと、大気圧下空気中で600~800℃で膨張処理を行い、かさ密度で2.0~7.0倍に膨張した黒鉛粒子を製造しその後圧縮成形、ロール成形などの適当な方法にて0.8~1.0の比厚になるようにして加圧成形し所定の形状の可撓性黒鉛製品とするかまたは加圧成形していったん可撓性黒鉛シートを製造後このものを所定の形状に打ち抜き等の機械加工をほどこし、可撓性黒鉛製品を製造する。可撓性黒鉛製品またはこの可撓性黒鉛シートを作る場合、かさ密度で2.0~7.0倍に膨張しただけであるが、接着剤等の結合剤を使用せずとも、黒鉛粒子間に充分な機械的結合力があり、成形できる。

酸化抑制処理としてはリン酸、たとえばオルトリン酸(H_3PO_4)、メタリン酸(HPO_4)、ピロリン酸($H_4P_2O_7$)、無水リン酸(P_2O_5)またはリン酸塩としてはリン酸水素2ナトリウム(Na_2HPO_4)、リン酸2水素カリウム(KH_2PO_4)

リン酸水素アンモニウム($NaH_2H_2PO_4$)などの水溶液が使用できる。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

固定炭素分97%、灰分1%、揮発分2%で35メッシュにピークを有するセイロン産の針状天然黒鉛100gを濃硫酸(95%)300gと濃硝酸(60~62%)100gの混液の中に常温で15時間浸漬した後、pH値で6になるよう水洗した。処理黒鉛は吸引戸通され吸水分が25~35%になるように調整後、0.5モル濃度のオルトリン酸(H_3PO_4)水溶液300cc中に1時間浸漬した。酸化抑制処理黒鉛は再び吸引戸通され吸水分が33%になるように調整された。次に800℃の酸化雰囲気炉中で約3分間加熱処理を行うとかさ密度の比率で原料黒鉛の3.5倍に膨張した黒鉛が得られた。この黒鉛粒子を50kg/cm²の面圧で0.2~2.0mmの厚みのシートに圧縮成形した。この黒鉛シートを打ち抜き加工し、パッキングを製造した。このものの性能を第1表に示す。また

第1表においては、従来の方法で得た黒鉛シートにより製造したパッキングの性能も示した。

第1表

材料 比事	本発明によるもの			従来のもの		
	加熱重量減量率(%)		圧縮強度 (Kg/cm^2)	加熱重量減量率(%)		圧縮強度 (Kg/cm^2)
	600℃/ 1hr	800℃/ 1hr		600℃/ 1hr	800℃/ 1hr	
1.2	—	6.0	800	—	25.5	730
1.7	0.5	5.0	680	1.0	19.5	590

実施例2

固定酸素分9.85%、灰分0.7%、揮発分0.8%で50メッシュにピークを有するソ連産の天然黒鉛150gを濃硫酸(95%)400gと濃硝酸(60~62%)200gの混酸液中に常温で2時間浸漬したあと、pH5になるように水洗した。これを吸引ろ過し吸水分が2.8%の湿潤黒鉛を得た。次に湿潤黒鉛は0.1モル濃度のオルトリン酸(H_3PO_3)水溶液に5時間浸漬されたあと、吸水分が3.0%の酸化抑制処理湿潤黒鉛が得られた。これを800℃で加熱処理を行うと60倍に

膨張した黒鉛が得られた。これを50Kg/cm²で圧縮成形して黒鉛シートを作り、この黒鉛シートを打ち抜いてパッキングを製造した。このものの性能を第2表に示す。

第2表

材料 比重	加熱重量減量率(%)		圧縮強度 (Kg/cm^2)
	600℃/1hr	800℃/1hr	
1.2		4.5	780
1.7	0.4	3.5	640

実施例3

実施例2で得られた湿潤黒鉛を0.1モル濃度のピロリン酸($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)水溶液に5時間浸漬したあと、800℃で加熱処理を行うと、55倍に膨張した黒鉛粒子が得られた。この黒鉛粒子より成形したシートを打ち抜いて製造したパッキングの加熱重量減量率は従来のものに比し $1/5$ 程度の値であった。

本発明は可撓性黒鉛製品の製造方法に関し、黒鉛を混酸にて酸化処理し、水洗したあとリン酸またはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行

い、そのあと黒鉛とのかさ密度比で20~70倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛粒子を加圧成形して可撓性黒鉛製品を作るため、黒鉛粒子の膨張率を大きくする必要がないため、膨張処理に複雑な装置が必要ないので生産性がよく、また高温下(1000℃以上)で行なう必要がないため安全であり、酸化消耗による性能劣化もない。さらにかさ密度が小さいため成形作業性に優れる。さらに酸化抑制処理をしているため500℃以上の酸化雰囲気中でも酸化消耗による減量が極めて少く汎用性があり、また物性面でも圧縮性能を向上するものができる。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

前記以外の発明者

住 所 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号
日立化成工業株式会社 鮎川工場内

氏 名 藤 井 義 勝

住 所 同 上

氏 名 仲 野 康 雄

特開昭52-35205(4)

手続補正書(自発)

昭和51年4月14日

特許庁長官殿

事件の表示

昭和50年特許願第94621号

発明の名称

可撓性黒鉛製品の製造方法

補正をする者

特許出願人
日立化成工業株式会社

代理人

〒160
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
日立化成工業株式会社内
電話番号 346-3111(代表)

氏名(750) 若林邦彦

補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

補正の内容

明細書を次のとおり補正します。

1. 第1ページ第12~15行目の「シート、
キャン—オイルシール」を「ガスケット、パッ
キャン、パルプシート、パイプシーラント」と訂
正する。

51.4.16
出願第二書
4頁(一)

以上

2. 第3ページ第8~9行目の「(非酸化雰囲気
中では1000℃以上)」を削除する。
3. 第5ページ第7行目の「0.8~1.0」を「0.8
~1.7」に訂正する。

手続補正書(自発)

昭和51年10月27日

特許庁長官殿

事件の表示

昭和50年特許願第94621号

発明の名称

可撓性黒鉛製品の製造方法

補正をする者

特許出願人
日立化成工業株式会社

代理人

〒160
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
日立化成工業株式会社内
電話番号 346-3111(代表)

氏名(750) 若林邦彦

補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

補正の内容

別紙のとおり

以上

別紙

明細書

1. 発明の名称
可撓性黒鉛製品の製造方法
2. 特許請求の範囲

黒鉛を硫酸にて酸化処理し、水洗したあとリン酸またはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行い、そのあと原材料とのかさ密度比で20~70倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛を加圧成形することを特徴とする可撓性黒鉛質材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高温用、化学的不活性なガスケット、パッキン、パルプシート、パイプシーラントなどの可撓性黒鉛質材料の製造方法に関する。

高温用、化学的不活性な可撓性黒鉛製品はいったん可撓性黒鉛シートを作りこれを所定の形状に加工し、製造される。

従来、可撓性黒鉛シートの主な製造方法として下記の2方法が知られている。

(1)法：1500～3000℃に加熱した黒鉛基材にガス状の炭化水素を熱分解し沈積させてつくる高度に配向した熱分解黒鉛か鉄を溶媒とする炭素の再結晶法で得られるキャッシュ黒鉛か、天然黒鉛を原料とし適当な酸化溶媒体、例えば硫酸、硝酸混合物あるいは硝酸塩素酸カリウム混合物に適当な時間、温度で処理すると浸潤した黒鉛粒子が得られる。これを水洗し100℃以上の温度で加熱処理をしC軸方向（炭素層に垂直な方向）に80倍以上、望ましくは200倍以上に膨張した黒鉛粒子を何んら接着剤を使用せずにロール成形し可撓性黒鉛シートを製造する方法。

(2)法：天然黒鉛または人造黒鉛粉末を強い酸化剤で酸化し、酸化黒鉛としこれをそのまま、またはアルカリなどの塩として水中にコロイド分散させ、紙、セロファン、ナイロン、金属などの面上に塗布し酸化黒鉛フィルムをつくり、これを還元炭化することによりカーボンフィルムをつくる方法である。

本発明の目的は上記の欠点のない耐熱性、化学的不活性の可撓性黒鉛質材料の製造方法を提供することにある。

本発明は黒鉛を硫酸にて酸化処理し、水洗したあと、リン酸またはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行い、そのあと黒鉛とのかさ密度比で20～70倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛粒子を加圧成形することを特徴とする可撓性黒鉛質材料の製造方法にかかるものであり圧縮復元性、耐酸化消耗性、強度、取扱性、相手材とのなじみ性、ガス不透過性に優れた黒鉛質材料が得られる。

本発明で用いる黒鉛粒子は一般に知られている天然黒鉛、キャッシュ黒鉛、熱分解黒鉛のような人造黒鉛などが使用できるが入手の容易な点で天然鱗片状黒鉛例えばフレイクグラファイト(Flake Graphite)、ベイングラファイト(Vein Graphite)がよく、粒度は80メッシュ以上望ましくは50メッシュ以上のもので形状は肉厚の針状のものが水洗、膨張

本発明は厚い可撓性黒鉛製品を得る方法として有効な(1)法の耐酸化消耗性を改善し、さらに有用な可撓性黒鉛質材料を製造するものである。

(1)法は黒鉛粒子を原粒子の“C”方向を少なくとも80倍以上にしないと接着剤なしで充分に黒鉛粒子が結合しなく、可撓性黒鉛シートができない。ところで“C”方向寸法を80倍以上膨張させるには、減圧炉により800℃、10mmHg以下で膨張処理したり、大気圧下の空气中で1000℃以上の高温で膨張処理を行なう必要があり、処理に複雑な装置が必要となり高温で行なうため焼成炉の材質の制約、作業能率の悪化、安全性、製品の酸化消耗による性能劣化などの問題があった。さらに(1)法によるものは耐熱性を特徴とするにもかかわらず製品にした際500℃以上の酸化雰囲気中では酸化消耗による減量が大きく、用途に制限を生じていた。また膨張黒鉛のかさ密度比が80倍以上になり、かさばることにより、成形作業性が悪かった。

処理そのあとの成形作業が効率よく行えて好ましい。

好ましい実施の態様は次のとおりである。

黒鉛を硫酸および硝酸の混液に浸漬し、酸化処理を行ったあとpH値で4～7になるまで水洗する。こうして得られた浸潤黒鉛を酸化抑制処理として0.05～1.0モル濃度のリン酸またはリン酸塩水溶液に0.5～10時間処理して酸化抑制処理を行う。つぎにこの酸化抑制処理浸潤黒鉛の含水率が10～50%になるように調整したあと、大気圧下空气中で600～800℃で膨張処理を行い、かさ密度で20～70倍に膨張した黒鉛粒子を製造しその後圧縮成形、ロール成形などの適当な方法にて0.8～1.7の比重になるようにして加圧成形し所定の形状の可撓性黒鉛製品とするかまたは加圧成形していったん可撓性黒鉛シートを製造後このものを所定の形状に打ち抜き等の機械加工をほどこし、可撓性黒鉛製品を製造する。可撓性黒鉛製品またはこの可撓性黒鉛シートを作る場合、かさ密度

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

固定炭素分 9.7%, 灰分 1%, 揮発分 2% で 35 メッシュにピークを有するセイロン産の針状天然黒鉛 100g を濃硫酸 (95%) 300g と硝酸 (60~62%) 100g の混酸液中に常温で 15 時間浸漬した後、pH 値で 6 になるよう水洗した。処理黒鉛は吸引ろ過され吸水分が 25~35% になるように調整後、0.5 モル濃度のオルトリン酸 (H_3PO_4) 水溶液 300cc 中に 1 時間浸漬した。オルトリン酸で処理した黒鉛粒子を再び吸引ろ過し吸水分が 33% になるように調整した。次に 800℃ の酸化雰囲気炉中で約 3 分間加熱処理を行うとかさ密度の比率で原料黒鉛の 3.5 倍に膨張した黒鉛粒子が得られた。この黒鉛粒子を 50 kg/cm² または 200 kg/cm² の面圧で 0.2~2.0 mm の厚みのシートに圧縮成形した。この黒鉛シートを打ち抜き加工し、パッキングを製造した。このものの性能を第 1 表に示す。また第 1 表においては、0.5 モル濃度のオルトリン酸で処理せず、

で 20~70 倍に膨張しただけであるが、接着剤等の結合剤を使用せずとも、黒鉛粒子間に充分な機械的結合力があり、成形できる。

酸化抑制処理としてはリン酸、たとえばオルトリン酸 (H_3PO_4)、メタリン酸 (HPO_3)、ピロリン酸 ($H_4P_2O_7$)、無水リン酸 (P_2O_5) またはリン酸塩としてはリン酸水素 2 ナトリウム (Na_2HPO_4)、リン酸 2 水素カリウム (KH_2PO_4)、リン酸水素アンモニウム ($NH_4H_2PO_4$) など

の水溶液が使用できる。

本発明におけるかさ密度比は次のようにして求められる。

メスシリンダー中に膨張して得られる黒鉛を入れ、メスシリンダーに軽く振動を加えて 1,000 cc を計りとりその重量 (wg) を求める (膨張黒鉛のかさ密度: $\frac{w}{1,000}$ g/cc)。原料黒鉛粒子の空隙率は 50~70% であるが膨張して得られる黒鉛の空隙率を 30% としてそのかさ密度を 1.57 とした。したがって本発明においてはかさ密度比は $\frac{1.57 \times 1,000}{w}$ として求められる。

その他は同一の方法で得た黒鉛シートにより製造したパッキングの性能も比較例として示した。

第 1 表

材 料 比 重	本発明によるもの					比 較 例		
	加熱重量減量率(%)		圧縮破壊強度	圧縮復元性能		加熱重量減量率(%)	圧縮破壊強度	
	600℃/1hr	800℃/1hr	(kg/cm ²)	圧縮率(%)	復元率(%)	600℃/1hr	800℃/1hr (kg/cm ²)	
1.2	—	6.0	800	35	18	—	255	
1.7	0.5	5.0	680	16	54	1.0	185	

第 1 表において、加熱重量減量率例は、25×25×1.6 mm の試験片を所定温度で所定時間処理し処理前後の重量変化を処理前の試料の重量に対する割合 (%) で示す。圧縮破壊強度は、10×10×1.0 mm の試験片の圧縮破壊強度をインストロン型試験機を用いて測定した。

また圧縮復元性能は 25×25×1.5 mm の試料でインストロンタイプ試験機で行い、圧縮子は 7φ 予荷重 7 kg/cm²、主荷重 350 kg/cm² の試験条件で測定した。

$$\text{圧縮率 (\%)} = \frac{T_0 - T_1}{T_0} \times 100$$

$$\text{復元率 (\%)} = \frac{T_2 - T_1}{T_0 - T_1} \times 100$$

ただし T_0 : 予荷重を加えたときの厚み

T_1 : 主荷重を加えたときの厚み

T_2 : 主荷重を除き予荷重にもどしたときの厚み

以下の表において同様である。

実施例 2

固定炭素分 9.85%, 灰分 0.7%, 揮発分 0.8% で 50 メッシュにピークを有するソ連産の天然黒鉛 150g を濃硫酸 (95%) 400g と硝酸 (60~62%) 200g の混酸液中に常温で 2 時間浸漬したあと、pH 5 になるように水洗した。これを吸引ろ過し吸水分が 28% の湿潤黒鉛を得た。次に湿潤黒鉛を 0.1 モル濃度のオルトリン酸 (H_3PO_4) 水溶液に 5 時間浸漬し吸水分が 30% の酸化抑制処理湿潤黒鉛を得られた。これを 800℃ で加熱処理を行うとかさ密度比で 60 倍に膨張

した黒鉛が得られた。これを50 kg/cm²または200 kg/cm²で圧縮成形して黒鉛シートを作り、この黒鉛シートを打ち抜いてパッキングを製造した。このものの性能を第2表に示す。

第 2 表

材 料 比 重	加熱重量減量率(%)		圧縮強度 (kg/cm ²)	圧縮復元性能	
	600℃/1hr	800℃/1hr		圧縮率(%)	復元率(%)
1.2	—	4.5	780	32	20
1.7	0.4	3.5	640	14	58

実施例 3

実施例2で得られた空洞黒鉛を0.1モル濃度のピロリン酸(H₄P₂O₇)水溶液に5時間浸漬したあと、800℃で加熱処理を行い、かさ密度比で55倍に膨張した黒鉛粒子を得た。この黒鉛粒子より200 kg/cm²で密度1.5 g/cm³に成形したシートを打ち抜いて製造したパッキングの加熱重量減量率はピロリン酸水溶液で処理しないものに比し1/5程度の値であった。

本発明は可視性黒鉛製品の製造方法に関し、黒鉛を混酸にて酸化処理し、水洗したあとリン酸ま

たはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行い、そのあと黒鉛とのかさ密度比で20~70倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛粒子を加圧成形して可視性黒鉛質材料を作るため、黒鉛粒子の膨張率を大きくする必要がないため、膨張処理に複雑な装置が必要ないので生産性がよく、また高温下(1000℃以上)で行なう必要がないため安全であり、酸化消耗による性能劣化もない。さらにかさ密度が小さいため成形作業性に優れる。さらに酸化抑制処理をしているため500℃以上の酸化雰囲気中でも酸化消耗による減量が極めて少く汎用性があり、また物性面でも圧縮性能を向上するものができる。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦